

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 6 月 30 日 (30.06.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/059609 A1

- (51) 国際特許分類: G02B 5/30, G02F 1/13363
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/014479
- (22) 国際出願日: 2004 年 10 月 1 日 (01.10.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2003-418558
2003 年 12 月 16 日 (16.12.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日東電工株式会社 (NITTO DENKO CORPORATION) [JP/JP]; 〒5678680 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 石橋邦昭 (ISHIBASHI, Kuniaki). 土本一喜 (TSUCHIMOTO, Kazuki). 吉見裕之 (YOSHIMI, Hiroyuki).
- (74) 代理人: 特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ (IKEUCHI SATO & PARTNER PATENT ATTORNEYS); 〒5306026 大阪府大阪市北区天満橋 1 丁目 8 番 30 号 OAP タワー 26 階 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING BIREFRINGENT FILM, OPTICAL FILM AND IMAGE DISPLAY DEVICE USING THE SAME

(54) 発明の名称: 複屈折フィルムの製造方法、それを用いた光学フィルムおよび画像表示装置

(57) Abstract: A method for producing a birefringent film involving a step of stretching a polymer film, which comprises stretching the polymer film in its width direction and simultaneously allowing it to shrink in its longitudinal direction, in such a manner that the change ratio of the length in the width direction (STD) by the above stretching and the change ratio of the length in the longitudinal direction (SMD) by the above shrinkage, with the proviso that the lengths of the film in the width and longitudinal directions before the stretching or shrinkage are taken as 1, respectively, satisfy the following formula (1): $(1/STD)^{1/2} \leq SMD < 1$ (1). The birefringent film exhibits excellent uniformity in the in-plane phase contrast, the thickness direction phase contrast and the orientation axis.

(57) 要約: 面内位相差、厚み方向位相差、配向軸の均一性に優れる複屈折フィルムを提供する。ポリマーフィルムを延伸する工程において、前記ポリマーフィルムを幅方向に延伸すると同時に、その長手方向に収縮させ、延伸前のポリマーフィルムの幅方向の長さおよび長手方向の長さをそれぞれ 1 とした場合における、前記延伸による幅方向の長さの変化倍率 (STD) と、前記収縮による長手方向の長さの変化倍率 (SMD) とが下記式 (1) を満たすことによって複屈折フィルムを製造する。

(1)

$$(1/STD)^{1/2} \leq SMD < 1 \quad \dots$$

WO 2005/059609 A1

明 細 書

複屈折フィルムの製造方法、それを用いた光学フィルムおよび画像表示装置

技術分野

- [0001] 本発明は、複屈折フィルムの製造方法、それを用いた光学フィルムおよび各種画像表示装置に関する。

背景技術

- [0002] 液晶表示装置等の各種画像表示装置には、表示特性を向上するために、例えば、着色の解消や視野角拡大等を目的として、通常、複屈折性のフィルムが使用されている。このような複屈折フィルムは、一般に、ポリマーフィルムに一軸延伸や二軸延伸を施すことによってその複屈折や位相差を調整して製造されている。
- [0003] このような複屈折フィルムを偏光フィルムと共に液晶表示装置に使用する際には、通常、前記複屈折フィルムの遅相軸と偏光フィルムの透過軸とが平行になるように、前記両フィルムを配置する必要がある。なお、一般に、複屈折フィルムの遅相軸は、その延伸方向と一致し、偏光フィルムの透過軸は、その延伸方向に対して垂直方向と一致する。
- [0004] しかしながら、複屈折フィルムと偏光フィルムとをこのように配置するには、製造上以下のような問題がある。すなわち、工業的にポリマーフィルムを延伸する場合、フィルムに延伸処理を施しながら、同時にそのフィルムを長手方向に移動させてロールに巻き取ることが一般的である。そして、このようにロールに巻き取った複屈折フィルムとロールに巻き取った偏光フィルムとを貼り合せる場合、各フィルムの長手方向を揃えた状態で、両者を貼り合せながら再度ロールで巻き取れば、連続的な貼り合せを実現できる。このため、前記両フィルムを、前記透過軸と前記遅相軸とを平行に配置し、且つ、連続的に張り合わせるには、前記偏光フィルムは長手方向に延伸するのに対して、前記複屈折フィルムは幅方向に延伸する必要がある。つまり、偏光フィルムの透過軸(延伸方向と垂直方向)の方向と複屈折フィルムの遅相軸(延伸方向)の方向を、各フィルムの幅方向に設定するには、前記複屈折フィルムを幅方向に延伸する

必要があるということである。しかし、前記複屈折フィルム of 製造において、ポリマーフィルムを幅方向に連続的に延伸すると、例えば、面内の配向軸が扇状になる、いわゆるボーイング現象が生じるため、幅方向の延伸によって均一な配向軸や複屈折、位相差を発生させることは困難であった。

[0005] そこで、ポリマーフィルムを幅方向に延伸する方法として、一旦幅方向に延伸した後、元の幅位置に戻す緩和処理を施すことによって、幅方向(延伸方向)の遅相軸の均一性を向上させるという方法が採用されている。しかし、一般にポリマーフィルムは、基材上に直接形成された後、前記基材と共に延伸されるため、この方法では前記基材の物性値のバラツキ等の影響を受けたり、また、ポリマーフィルムによっては緩和効果が小さいものがあるため、工業的に安定して均一な複屈折フィルムを生産することは困難である。また、延伸後に冷却を行うことによってボーイング現象を減少させる試みもあるが、完全に前記現象を回避することはできない(例えば、非特許文献1)。さらに、テンター延伸機のチャック間において、ポリマーフィルムが形成された基材を緩ませ、前記基材を熱収縮する方法も開示されているが(例えば、特許文献1)、前記基材が熱収縮性を有する基材に限定されることや、基材の厚みが厚すぎると、前記基材を弛める際に、シワが発生して安定して基材を弛めることが困難であるという問題もある。また、これらの他にも延伸条件を設定する方法、例えば、延伸フィルムの幅を延伸倍率の平方根とする方法(例えば、特許文献2)、縦延伸に伴う収縮の幅を規定する方法(例えば、特許文献3)、延伸後に熱緩和させる方法(例えば、特許文献4)等が開示されているが、工業的な見地から安定な生産は困難である。

非特許文献1:T.Yamada et al. Intn. Polym. Process., Vo.X, Issue 4, 334-340 (1995)

特許文献1:特開平6-51116号公報

特許文献2:特開平3-23405号公報

特許文献3:特開平2-191904号公報

特許文献4:特開平5-249316号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0006] そこで、本発明の目的は、ポリマーフィルムを幅方向に延伸して複屈折フィルムを製造する際に、外観に優れ、また、複屈折や位相差、配向軸角のバラツキが抑制された光学特性の均一性に優れる複屈折フィルムの製造方法の提供である。

課題を解決するための手段

[0007] 前記目的を達成するために、本発明の複屈折フィルムの製造方法は、前記延伸工程において、ポリマーフィルムを幅方向に延伸すると同時に、その長手方向（前記幅方向に対して垂直方向）に収縮させ、延伸前のポリマーフィルムの幅方向の長さおよび長手方向の長さをそれぞれ1とした場合における、前記延伸による幅方向の長さの変化倍率(STD)と、前記収縮による長手方向の長さの変化倍率(SMD)との関係が、下記式(1)を満たすことを特徴とする。

$$[0008] \quad (1/\text{STD})^{1/2} \leq \text{SMD} < 1 \quad \cdots (1)$$

発明の効果

[0009] このように、ポリマーフィルムを幅方向に延伸すると同時に長手方向に収縮させ、かつ、前記幅方向の延伸程度と長手方向の収縮程度とを前記式(1)の条件に設定することによって、外観に優れ、また、面内および厚み方向の屈折率を高度に制御でき、かつ、複屈折、位相差ならびに配向軸、特に幅方向の配向軸精度が均一である、光学特性に優れた複屈折フィルムを効率良く得ることができる。このような製造方法により得られた複屈折フィルムは、その特性から、例えば、液晶表示装置等の各種画像表示装置の表示特性の向上を実現でき、また、前述のような偏光フィルムとの連続的な貼り合せが可能であることから、極めて工業的に有用であるといえる。

[0010] 前述のように幅方向の延伸と長手方向の収縮を同時に行い、その条件を前記式(1)に設定することは、本発明者らが鋭意研究の結果、初めて見出したものである。すなわち、本発明者らは、従来の幅方向延伸によるポリマーフィルムの変形と、従来の長手方向延伸によるポリマーフィルムの変形とを比較し、それらの変形が、下記表1に示すような挙動を示すことに着目した。なお、下記表1はポリマーフィルムの3次元（長手方向、幅方向、厚み方向）における変化倍率を示す表であり、前記変化倍率は、未延伸ポリマーフィルムの幅、長さ、厚みをそれぞれ「1」とした場合の倍率であり、幅方向の変化倍率をSTD、長手方向の変化倍率をSMDとする。つまり、下記表1に

示すように、従来の幅方向延伸では、長手方向に変形が生じないため、これが原因の一つとなってボーイング現象が発生すると考えられ、一方、従来の長手方向延伸では、幅方向および厚み方向を一般的に自由に變形させ易いことに着目したのである。そして、鋭意研究の結果、本発明に想到したのである。

[0011] [表1]

	長手方向の変形	幅方向の変形	厚み方向の変形
従来 : 幅方向延伸	1	STD	1/STD
従来 : 長手方向延伸	SMD	$STD = (1/SMD)^{1/2}$	$(1/SMD)^{1/2}$
本発明 : 延伸+収縮	$(1/STD)^{1/2} \leq SMD$	STD	$(1/STD)^{1/2}$

発明を実施するための最良の形態

[0012] 本発明の複屈折フィルムの製造方法は、前述のように、前記延伸工程において、ポリマーフィルムを幅方向に延伸すると同時に、その長手方向に収縮させ、延伸前のポリマーフィルムの幅方向の長さおよび長手方向の長さをそれぞれ1とした場合における、前記延伸による幅方向の長さの変化倍率(STD)と、前記収縮による長手方向の長さの変化倍率(SMD)とが下記式(1)を満たすことを特徴とする。なお、本発明において長手方向とは、ポリマーフィルムが長方形である場合に両端の距離が長い方向を示し、幅方向とは、前記長手方向と垂直な方向を示す。また、ポリマーフィルムが正方形の場合には両方向が垂直となる方向であればよい。

[0013]
$$(1/STD)^{1/2} \leq SMD < 1 \quad \cdots (1)$$

「SMD=1」、すなわち長手方向の寸法が変化しない場合、ボーイング現象の発生という問題が解決できず、「 $(1/STD)^{1/2} > SMD$ 」となると、幅方向にシワが発生するという外観上の問題がある。

[0014] 前記式(1)において、 $SMD = (1/STD)^{1/2}$ が好ましい。また、SMDは、具体的に、0.99未満であることが好ましく、より好ましくは0.85〜0.95であり、特に好ましくは0.88〜0.93である。また、前記式(1)において $(1/STD)^{1/2}$ は、好ましくは0.99未満であり、より好ましくは0.85〜0.95、特に好ましくは0.88〜0.93であり、すなわち、STDは1.5未満が好ましく、より好ましくは1.01以上1.5未満、特に好まし

くは1.1～1.3である。具体的には、STDが1.2の場合に、SMDが0.9～0.92であることが好ましく、STDが1.3の場合に、SMDが0.86～0.90であることが好ましい。本発明の好ましい条件として、前記式(1)において $SMD=(1/STD)^{1/2}$ の場合、ポリマーフィルムの三次元の変化倍率は、例えば、長手方向が $SMD=(1/STD)^{1/2}$ 、幅方向がSTD、厚み方向が $(1/STD)^{1/2}$ になると推測される。

[0015] 前述のように同時に行う延伸処理と収縮処理は、前記ポリマーフィルムに直接施すことができる。また、前記ポリマーフィルムを基材上に配置し、前記基材に延伸処理および収縮処理を同時に施すことによって、前記ポリマーフィルムに間接的に施してもよいし、前記基材とポリマーフィルムとの積層体に同時に施してもよい。

[0016] 前記ポリマーフィルムとしては、特に制限されず、複屈折フィルムの形成材料として使用される従来公知のポリマー製フィルムが使用できる。前記ポリマーとしては、例えば、ポリカーボネート；ポリアリレート；ポリスルホン；ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル；ポリエーテルスルホン；ポリビニルアルコール；ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン；セルロース系ポリマー；ポリスチレン、ポリメタクリレート；ポリ塩化ビニル；ポリ塩化ビニリデン；ポリアミド；ノルボルネン系ポリマー；イソブテンとN-メチルマレイミドからなる交互共重合体と、アクリロニトリル・スチレン共重合体とを含む混合物等があげられる。

[0017] 前記ポリマーフィルムは、例えば、光透過性であることが好ましく、例えば、その光透過率が85%以上であることが好ましく、より好ましくは90%である。また、配向ムラが少ないことが好ましい。

[0018] 基材上に直接ポリマーフィルムを形成する場合には、例えば、以下に示すような非液晶性ポリマーを使用することも好ましい。前記非液晶性ポリマーを用いれば、例えば、基材の配向性に関係なく、塗工するのみで、それ自身の性質により光学的に負の一軸性($n_x > n_z$)、($n_y > n_z$)を示す複屈折性のポリマーフィルムを形成でき、さらに延伸処理を施すことによって、光学特性を負の二軸性($n_x > n_y > n_z$)に変化させることができる。このため、複屈折や位相差をより一層調整し易く、また、前記基材が配向基材に限定されることもない。なお、 n_x 、 n_y および n_z は、それぞれ前記ポリマーフィルムのX軸(遅相軸)、Y軸およびZ軸方向の屈折率を示し、前記X軸方向とは、

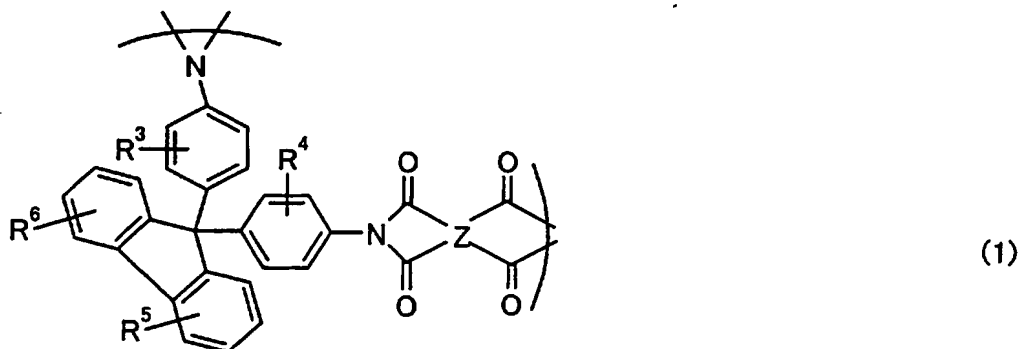
前記ポリマーフィルムの内面において最大の屈折率を示す軸方向であり、Y軸方向は、前記面内において前記X軸に対して垂直な軸方向であり、Z軸は、前記X軸およびY軸に垂直な厚み方向を示す。

[0019] 前記非液晶性ポリマーとしては、例えば、耐熱性、耐薬品性、透明性に優れ、剛性にも富むことから、ポリアミド、ポリイミド、ポリエステル、ポリエーテルケトン、ポリアリールエーテルケトン、ポリアミドイミド、ポリエステルイミド等のポリマーが好ましい。これらのポリマーは、いずれか一種類を単独で使用してもよいし、例えば、ポリアリールエーテルケトンとポリアミドとの混合物のように、異なる官能基を持つ2種以上の混合物として使用してもよい。このようなポリマーの中でも、高い複屈折性が得られることから、ポリイミド等が好ましい。

[0020] 前記ポリマーの分子量は、特に制限されないが、例えば、重量平均分子量(Mw)が1,000～1,000,000の範囲であることが好ましく、より好ましくは2,000～500,000の範囲である。

[0021] 前記ポリイミドとしては、例えば、面内配向性が高く、有機溶剤に可溶なポリイミドが好ましい。具体的には、例えば、特表2000-511296号公報に開示された、9,9-ビス(アミノアリール)フルオレンと芳香族テトラカルボン酸二無水物との縮合重合生成物、具体的には、下記式(1)に示す繰り返し単位を1つ以上含むポリマーが使用できる。

[0022] [化1]



[0023] 前記式(1)中、R³～R⁶は、水素、ハロゲン、フェニル基、1～4個のハロゲン原子またはC₁₋₁₀アルキル基で置換されたフェニル基、およびC₁₋₁₀アルキル基からなる群

からそれぞれ独立に選択される少なくとも一種類の置換基である。好ましくは、 R^3-R^6 は、ハロゲン、フェニル基、1〜4個のハロゲン原子または C_{1-10} アルキル基で置換されたフェニル基、および C_{1-10} アルキル基からなる群からそれぞれ独立に選択される少なくとも一種類の置換基である。

[0024] 前記式(1)中、Zは、例えば、 C_{6-20} の4価芳香族基であり、好ましくは、ピロメリット基、多環式芳香族基、多環式芳香族基の誘導体、または、下記式(2)で表される基である。

[0025] [化2]

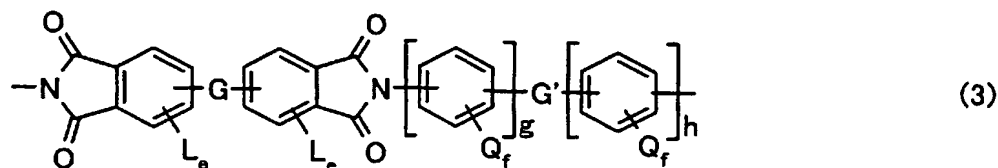


[0026] 前記式(2)中、Z'は、例えば、共有結合、 $C(R^7)_2$ 基、CO基、O原子、S原子、 SO_2 基、 $Si(C_2H_5)_2$ 基、または、 NR^8 基であり、複数の場合、それぞれ同一であるかまたは異なる。また、wは、1から10までの整数を表す。 R^7 は、それぞれ独立に、水素または $C(R^9)_3$ である。 R^8 は、水素、炭素原子数1〜約20のアルキル基、または C_{6-20} アリール基であり、複数の場合、それぞれ同一であるかまたは異なる。 R^9 は、それぞれ独立に、水素、フッ素、または塩素である。

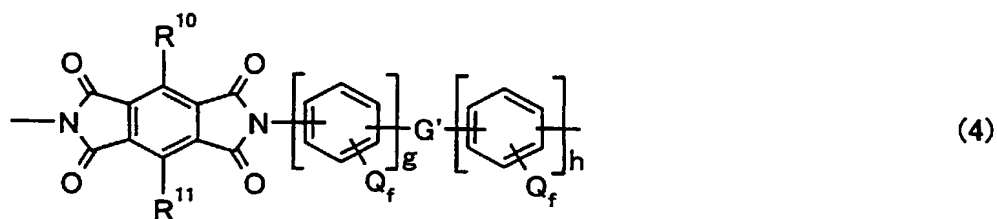
[0027] 前記多環式芳香族基としては、例えば、ナフタレン、フルオレン、ベンゾフルオレンまたはアントラセンから誘導される4価の基があげられる。また、前記多環式芳香族基の誘導体としては、例えば、 C_{1-10} のアルキル基、そのフッ素化誘導体、およびFやCl等のハロゲンからなる群から選択される少なくとも一つの基で置換された前記多環式芳香族基があげられる。

[0028] この他にも、例えば、特表平8-511812号公報に記載された、繰り返し単位が下記一般式(3)または(4)で示されるホモポリマーや、繰り返し単位が下記一般式(5)で示されるポリイミド等があげられる。なお、下記式(5)のポリイミドは、下記式(3)のホモポリマーの好ましい形態である。

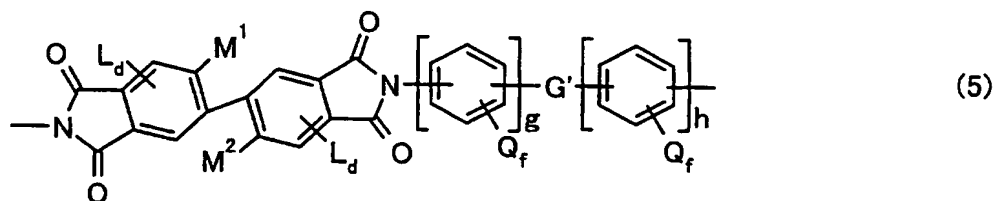
[0029] [化3]



[0030] [化4]



[0031] [化5]



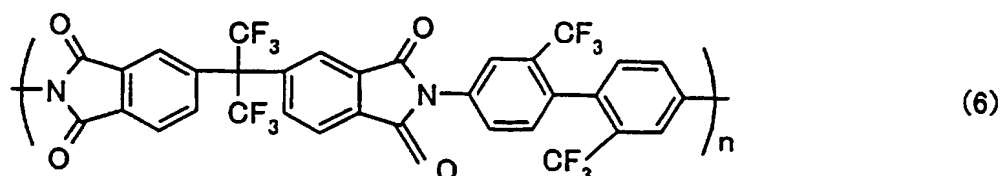
[0032] 前記一般式(3)～(5)中、GおよびG'は、例えば、共有結合、 CH_2 基、 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 基、 $\text{C}(\text{CF}_3)_2$ 基、 $\text{C}(\text{CX})_2$ 基(ここで、Xは、ハロゲンである。)、CO基、O原子、S原子、 SO_2 基、 $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ 基、および、 $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 基からなる群から、それぞれ独立して選択される基を表し、それぞれ同一でも異なってもよい。

[0033] 前記式(3)および式(5)中、Lは、置換基であり、dおよびeは、その置換数を表す。Lは、例えば、ハロゲン、 C_{1-3} アルキル基、 C_{1-3} ハロゲン化アルキル基、フェニル基、または、置換フェニル基であり、複数の場合、それぞれ同一であるかまたは異なる。前記置換フェニル基としては、例えば、ハロゲン、 C_{1-3} アルキル基、および C_{1-3} ハロゲン化アルキル基からなる群から選択される少なくとも一種の置換基を有する置

換フェニル基があげられる。また、前記ハロゲンとしては、例えば、フッ素、塩素、臭素またはヨウ素があげられる。dは、0から2までの整数であり、eは、0から3までの整数である。

- [0034] 前記式(3)～(5)中、Qは置換基であり、fはその置換数を表す。Qとしては、例えば、水素、ハロゲン、アルキル基、置換アルキル基、ニトロ基、シアノ基、チオアルキル基、アルコキシ基、アリール基、置換アリール基、アルキルエステル基、および置換アルキルエステル基からなる群から選択される原子または基であって、Qが複数の場合、それぞれ同一であるかまたは異なる。前記ハロゲンとしては、例えば、フッ素、塩素、臭素およびヨウ素があげられる。前記置換アルキル基としては、例えば、ハロゲン化アルキル基があげられる。また前記置換アリール基としては、例えば、ハロゲン化アリール基があげられる。fは、0から4までの整数であり、gおよびhは、それぞれ0から3および1から3までの整数である。また、gおよびhは、1より大きいことが好ましい。
- [0035] 前記式(4)中、 R^{10} および R^{11} は、水素、ハロゲン、フェニル基、置換フェニル基、アルキル基、および置換アルキル基からなる群から、それぞれ独立に選択される基である。その中でも、 R^{10} および R^{11} は、それぞれ独立に、ハロゲン化アルキル基であることが好ましい。
- [0036] 前記式(5)中、 M^1 および M^2 は、同一であるかまたは異なり、例えば、ハロゲン、 C_1 ～ C_3 アルキル基、 C_1 ～ C_3 ハロゲン化アルキル基、フェニル基、または、置換フェニル基である。前記ハロゲンとしては、例えば、フッ素、塩素、臭素およびヨウ素があげられる。また、前記置換フェニル基としては、例えば、ハロゲン、 C_1 ～ C_3 アルキル基、および C_1 ～ C_3 ハロゲン化アルキル基からなる群から選択される少なくとも一種の置換基を有する置換フェニル基があげられる。
- [0037] 前記式(3)に示すポリイミドの具体例としては、例えば、下記式(6)で表されるもの等があげられる。

[0038] [化6]



[0039] さらに、前記ポリイミドとしては、例えば、前述のような骨格（繰り返し単位）以外の酸二無水物やジアミンを、適宜共重合させたコポリマーがあげられる。

[0040] 前記酸二無水物としては、例えば、芳香族テトラカルボン酸二無水物があげられる。前記芳香族テトラカルボン酸二無水物としては、例えば、ピロメリト酸二無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、複素環式芳香族テトラカルボン酸二無水物、2, 2'-置換ビフェニルテトラカルボン酸二無水物等があげられる。

[0041] 前記ピロメリト酸二無水物としては、例えば、ピロメリト酸二無水物、3, 6-ジフェニルピロメリト酸二無水物、3, 6-ビス(トリフルオロメチル)ピロメリト酸二無水物、3, 6-ジプロモピロメリト酸二無水物、3, 6-ジクロロピロメリト酸二無水物等があげられる。前記ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物としては、例えば、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物等があげられる。前記ナフタレンテトラカルボン酸二無水物としては、例えば、2, 3, 6, 7-ナフタレン-テトラカルボン酸二無水物、1, 2, 5, 6-ナフタレン-テトラカルボン酸二無水物、2, 6-ジクロロ-ナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物等があげられる。前記複素環式芳香族テトラカルボン酸二無水物としては、例えば、チオフェン-2, 3, 4, 5-テトラカルボン酸二無水物、ピラジン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、ピリジン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物等があげられる。前記2, 2'-置換ビフェニルテトラカルボン酸二無水物としては、例えば、2, 2'-ジプロモ-4, 4', 5, 5'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ジクロロ-4, 4', 5, 5'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4', 5, 5'-ビフェニルテ

トラカルボン酸二無水物等があげられる。

[0042] また、前記芳香族テトラカルボン酸二無水物のその他の例としては、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(2, 5, 6-トリフルオロ-3, 4-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、2, 2'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン二無水物、4, 4'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)-2, 2-ジフェニルプロパン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、4, 4'-オキシジフタル酸二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-[4, 4'-イソプロピリデン-ジ(p-フェニレンオキシ)]ビス(フタル酸無水物)、N, N-(3, 4-ジカルボキシフェニル)-N-メチルアミン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ジエチルシラン二無水物等があげられる。

[0043] これらの中でも、前記芳香族テトラカルボン酸二無水物としては、2, 2'-置換ビフェニルテトラカルボン酸二無水物が好ましく、より好ましくは、2, 2'-ビス(トリハロメチル)-4, 4', 5, 5'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物であり、さらに好ましくは、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4', 5, 5'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物である。

[0044] 前記ジアミンとしては、例えば、芳香族ジアミンがあげられ、具体例としては、ベンゼンジアミン、ジアミノベンゾフェノン、ナフタレンジアミン、複素環式芳香族ジアミン、およびその他の芳香族ジアミンがあげられる。

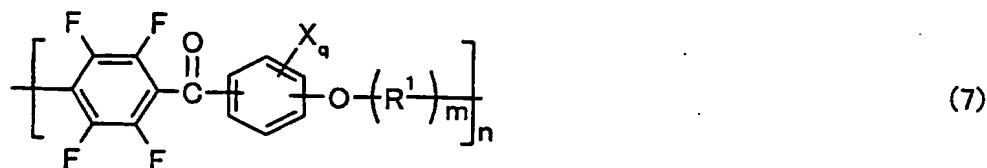
[0045] 前記ベンゼンジアミンとしては、例えば、o-, m-およびp-フェニレンジアミン、2, 4-ジアミノトルエン、1, 4-ジアミノ-2-メトキシベンゼン、1, 4-ジアミノ-2-フェニルベンゼンおよび1, 3-ジアミノ-4-クロロベンゼンのようなベンゼンジアミンから成る群から選択されるジアミン等があげられる。前記ジアミノベンゾフェノンの例としては、2, 2'-ジアミノベンゾフェノン、および3, 3'-ジアミノベンゾフェノン等があげられる。前記ナフタレンジアミンとしては、例えば、1, 8-ジアミノナフタレン、および1, 5-ジアミノナフタレン等があげられる。前記複素環式芳香族ジアミンの例としては、2, 6-ジアミノピリジン、2, 4-ジアミノピリジン、および2, 4-ジアミノ-S-トリアジン等があげられ

る。

[0046] また、前記芳香族ジアミンとしては、これらの他に、4, 4'-ジアミノビフェニル、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-(9-フルオレニリデン)-ジアニリン、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、2, 2'-ジクロロ-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2', 5, 5'-テトラクロロベンジジン、2, 2'-ビス(4-アミノフェノキシフェニル)プロパン、2, 2'-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2, 2'-ビス(4-アミノフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、4, 4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニル、2, 2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ジアミノジフェニルチオエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン等があげられる。

[0047] 前記複屈折層の形成材料である前記ポリエーテルケトンとしては、例えば、特開2001-49110号公報に記載された、下記一般式(7)で表されるポリアリールエーテルケトンがあげられる。

[0048] [化7]



[0049] 前記式(7)中、Xは、置換基を表し、qは、その置換数を表す。Xは、例えば、ハロゲン原子、低級アルキル基、ハロゲン化アルキル基、低級アルコキシ基、または、ハロゲン化アルコキシ基であり、Xが複数の場合、それぞれ同一であるかまたは異なる。

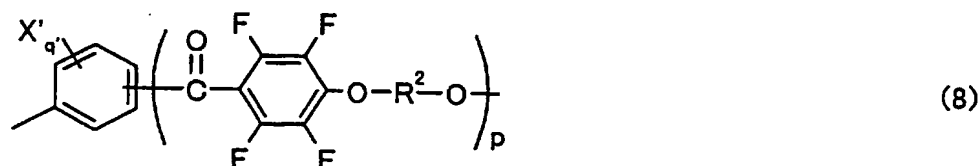
[0050] 前記ハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、臭素原子、塩素原子およびヨウ素原子があげられ、これらの中でも、フッ素原子が好ましい。前記低級アルキル基と

しては、例えば、 C_{1-6} の直鎖または分岐鎖を有する低級アルキル基が好ましく、より好ましくは C_{1-4} の直鎖または分岐鎖のアルキル基である。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、および、tert-ブチル基が好ましく、特に好ましくは、メチル基およびエチル基である。前記ハロゲン化アルキル基としては、例えば、トリフルオロメチル基等の前記低級アルキル基のハロゲン化物があげられる。前記低級アルコキシ基としては、例えば、 C_{1-6} の直鎖または分岐鎖のアルコキシ基が好ましく、より好ましくは C_{1-4} の直鎖または分岐鎖のアルコキシ基である。具体的には、メキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、および、tert-ブトキシ基が、さらに好ましく、特に好ましくはメキシ基およびエトキシ基である。前記ハロゲン化アルコキシ基としては、例えば、トリフルオロメトキシ基等の前記低級アルコキシ基のハロゲン化物があげられる。

[0051] 前記式(7)中、 q は、0から4までの整数である。前記式(7)においては、 $q=0$ であり、かつ、ベンゼン環の両端に結合したカルボニル基とエーテルの酸素原子とが互いにパラ位に存在することが好ましい。

[0052] また、前記式(7)中、 R^1 は、下記式(8)で表される基であり、 m は、0または1の整数である。

[0053] [化8]

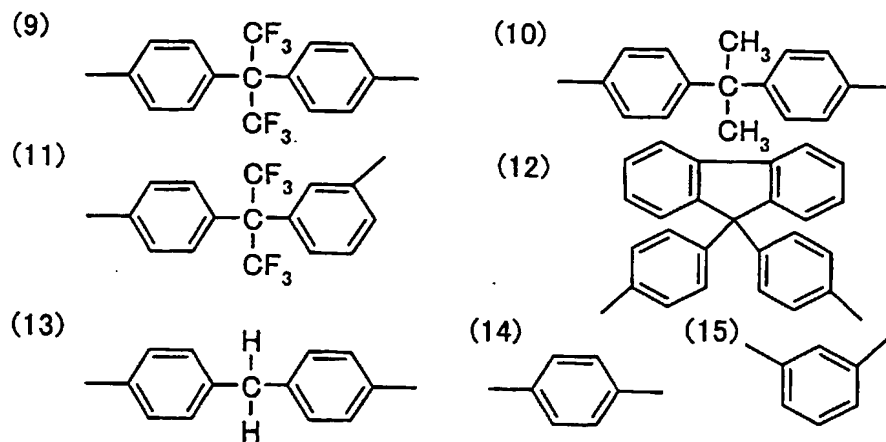


[0054] 前記式(8)中、 X' は置換基を表し、例えば、前記式(7)における X と同様である。前記式(8)において、 X' が複数の場合、それぞれ同一であるかまたは異なる。 q' は、前記 X' の置換数を表し、0から4までの整数であって、 $q'=0$ が好ましい。また、 p は、0または1の整数である。

[0055] 前記式(8)中、 R^2 は、2価の芳香族基を表す。この2価の芳香族基としては、例えば

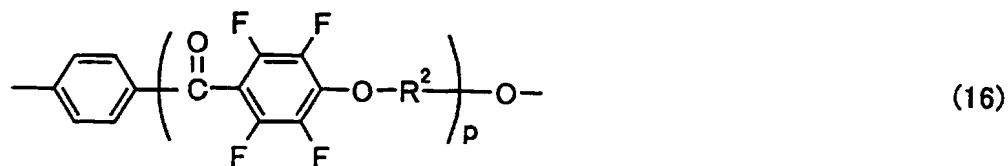
、o-、m-もしくはp-フェニレン基、または、ナフタレン、ビフェニル、アントラセン、o-、m-もしくはp-テルフェニル、フェナントレン、ジベンゾフラン、ビフェニルエーテル、もしくは、ビフェニルスルホンから誘導される2価の基等があげられる。これらの2価の芳香族基において、芳香族に直接結合している水素が、ハロゲン原子、低級アルキル基または低級アルコキシ基で置換されてもよい。これらの中でも、前記R²としては、下記式(9)～(15)からなる群から選択される芳香族基が好ましい。

[0056] [化9]



[0057] 前記式(7)中、前記R¹としては、下記式(16)で表される基が好ましく、下記式(16)において、R²およびpは前記式(8)と同義である。

[0058] [化10]

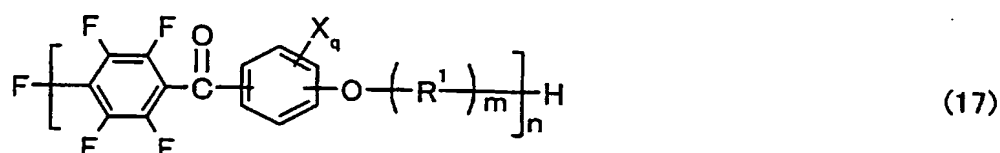


[0059] さらに、前記式(7)中、nは重合度を表し、例えば、2～5000の範囲であり、好ましくは、5～500の範囲である。また、その重合は、同じ構造の繰り返し単位からなるものであってもよく、異なる構造の繰り返し単位からなるものであってもよい。後者の場合

には、繰り返し単位の重合形態は、ブロック重合であってもよいし、ランダム重合でもよい。

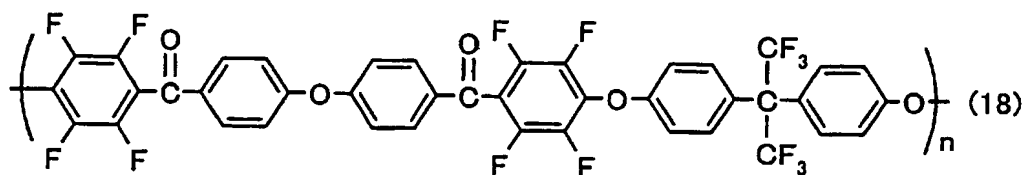
[0060] さらに、前記式(7)で示されるポリアリールエーテルケトン末端は、p-テトラフルオロベンゾイレン基側がフッ素であり、オキシアルキレン基側が水素原子であることが好ましく、このようなポリアリールエーテルケトンは、下記一般式(17)で表すことができる。なお、下記式において、nは前記式(7)と同様の重合度を表す。

[0061] [化11]

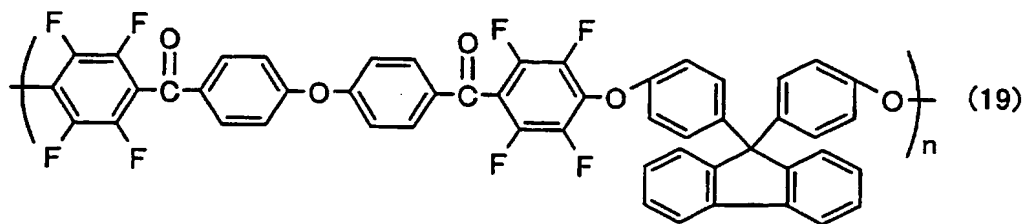


[0062] 前記式(7)で示されるポリアリールエーテルケトンの具体例としては、下記式(18)～(21)で表されるもの等があげられ、下記各式において、nは、前記式(7)と同様の重合度を表す。

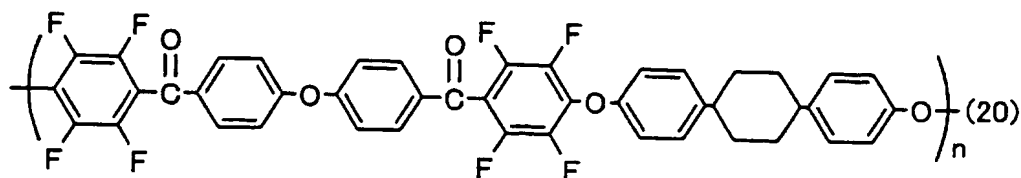
[0063] [化12]



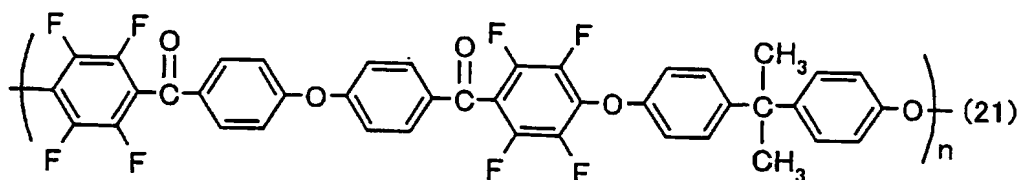
[0064] [化13]



[0065] [化14]

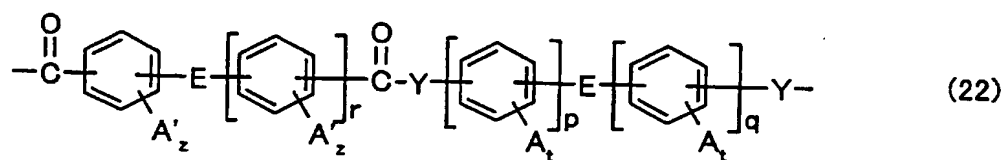


[0066] [化15]



[0067] また、これらの他に、前記複屈折層の形成材料である前記ポリアミドまたはポリエステルとしては、例えば、特表平10-508048号公報に記載されるポリアミドやポリエステルがあげられ、それらの繰り返し単位は、例えば、下記一般式(22)で表すことができる。

[0068] [化16]



[0069] 前記式(22)中、Yは、OまたはNHである。また、Eは、例えば、共有結合、C₂アルキレン基、ハロゲン化C₂アルキレン基、CH₂基、C(CX₃)₂基(ここで、Xはハロゲンまたは水素である。)、CO基、O原子、S原子、SO₂基、Si(R)₂基、および、N(R)基からなる群から選ばれる少なくとも一種の基であり、それぞれ同一でもよいし異なってもよい。

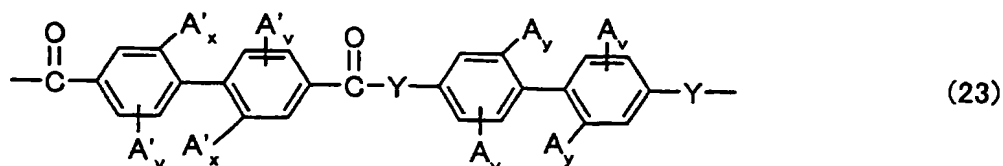
い。前記Eにおいて、Rは、 C_{1-3} アルキル基および C_{1-3} ハロゲン化アルキル基の少なくとも一種類であり、カルボニル官能基またはY基に対してメタ位またはパラ位にある。

[0070] また、前記(22)中、AおよびA'は、置換基であり、tおよびzは、それぞれの置換数を表す。また、pは、0から3までの整数であり、qは、1から3までの整数であり、rは、0から3までの整数である。

[0071] 前記Aは、例えば、水素、ハロゲン、 C_{1-3} アルキル基、 C_{1-3} ハロゲン化アルキル基、OR(ここで、Rは、前記定義のものである。)で表されるアルコキシ基、アリール基、ハロゲン化等による置換アリール基、 C_{1-9} アルコキシカルボニル基、 C_{1-9} アルキルカルボニルオキシ基、 C_{1-12} アリールオキシカルボニル基、 C_{1-12} アリールカルボニルオキシ基およびその置換誘導体、 C_{1-12} アリールカルバモイル基、ならびに、 C_{1-12} アリールカルボニルアミノ基およびその置換誘導体からなる群から選択され、複数の場合、それぞれ同一であるかまたは異なる。前記A'は、例えば、ハロゲン、 C_{1-3} アルキル基、 C_{1-3} ハロゲン化アルキル基、フェニル基および置換フェニル基からなる群から選択され、複数の場合、それぞれ同一であるかまたは異なる。前記置換フェニル基のフェニル環上の置換基としては、例えば、ハロゲン、 C_{1-3} アルキル基、 C_{1-3} ハロゲン化アルキル基およびこれらの組み合わせがあげられる。前記tは、0から4までの整数であり、前記zは、0から3までの整数である。

[0072] 前記式(22)で表されるポリアミドまたはポリエステルの一繰り返し単位の中でも、下記一般式(23)で表されるものが好ましい。

[0073] [化17]



[0074] 前記式(23)中、A、A'およびYは、前記式(22)で定義したものであり、vは0から3の整数、好ましくは、0から2の整数である。xおよびyは、それぞれ0または1であるが

、共に0であることはない。

[0075] 一方、前記基材としては、延伸および収縮が可能な透光性のポリマーフィルムが好ましく、特に、実用の面から、延伸によっても位相差を発生しないものが好ましい。特に透明性に優れるポリマーフィルムであれば、例えば、前記基材と前記基材上に形成された複屈折フィルムとを、積層体のまま光学フィルムとして使用することもできるため好ましい。また、前記基材は、前述のような長手方向の収縮を円滑に行うために、予め延伸されているものや、熱収縮性のフィルム等も好ましく、このような基材の形成材料としては、例えば、熱可塑性樹脂が好ましい。

[0076] 前記基材の形成材料としては、具体的には、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ(4-メチルペンチン-1)などのポリオレフィン、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリアミド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリケトンサルファイド、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリフェニレンサルファイド、ポリフェニレンオキサイド、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリアリレート、アクリル樹脂、ポリビニルアルコール、ポリプロピレン、セルロース系グラステックス、エポキシ樹脂、フェノール樹脂等、トリアセチルセルロース(TAC)等のアセテート樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ポリノルボルネン樹脂、セルロース樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリアクリル樹脂や、これらの混合物等があげられ、また、液晶ポリマー等も使用できる。これらの中でも、例えば、耐溶剤性や耐熱性の点からポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等が好ましい。さらに、例えば、特開平2001-343529号公報(WO 01/37007号)に記載されているような、側鎖に置換イミド基または非置換イミド基を有する熱可塑性樹脂と、側鎖に置換フェニル基または非置換フェニル基とニトリル基とを有する熱可塑性樹脂との混合物等も使用できる。具体的には、例えば、イソブテンとN-メチルマレイミドからなる交互共重合体と、アクリロニトリル・スチレン共重合体とを有する樹脂組成物等である。これらの形成材料の中でも、例えば、前述の側鎖に置換イミド基または非置換イミド基を有する熱可塑性樹脂と、側鎖に置換フェニル基または非置換フェニル基とニトリル基とを有する熱可塑性樹脂との混合物が好ましい。

- [0077] つぎに、本発明の複屈折フィルムの製造方法の一例を説明する。
- [0078] まず、延伸・収縮処理を施すポリマーフィルムを準備する。前記ポリマーフィルムの厚みは、特に制限されず、製造する複屈折フィルムの所望の位相差や、前記ポリマーフィルムの材料等に応じて適宜決定できる。一般的には、例えば、5～500 μm の範囲であり、好ましくは10～350 μm の範囲、より好ましくは20～200 μm の範囲である。前記範囲であれば、延伸・収縮処理において、例えば、切断されることなく十分な強度を示す。また、その長手方向および幅方向の長さは、特に制限されず、例えば、使用する延伸機等の大きさに応じて適宜決定できる。
- [0079] このポリマーフィルムに前記式(1)の条件を満たすように、幅方向に延伸処理、長手方向に収縮処理を同時に施す。このように幅方向の延伸と長手方向の収縮は、例えば、二軸延伸機を用いて行うことができ、具体的には、前記延伸と収縮とを自動的に行うことができる市金工業社製の高機能薄膜装置(商品名FITZ)等が使用できる。この装置は、縦方向(フィルムの長手方向＝フィルムの進行方向)の延伸倍率と横方向(幅方向＝フィルムの進行方向と垂直方向)の延伸倍率とを任意に設定でき、さらに縦方向(長手方向)の収縮倍率も任意に設定可能であるため、延伸および収縮を同時に所定の条件で行うことができる。また、例えば、一般的に知られているレーフル幅制御方式、パンダグラフ方式、リニアモーターによる走行速度を制御する方式等を適宜組み合わせることによって、幅方向の延伸倍率を制御するとともに、フィルム端部を挟時したクリップの間隔を変化させて長手方向の長さを制御するようにした二軸延伸機等も使用できる。
- [0080] 前記延伸・収縮処理における温度は、特に限定されず、前記ポリマーフィルムの種類に応じて適宜決定できるが、例えば、前記ポリマーフィルムのガラス転移温度に応じて設定することが好ましい。例えば、ガラス転移温度 $\pm 30^{\circ}\text{C}$ の範囲であることが好ましく、より好ましくはガラス転移温度 $\pm 20^{\circ}\text{C}$ の範囲、特に好ましくは前記ガラス転移温度 $\pm 10^{\circ}\text{C}$ の範囲である。
- [0081] このような製造方法によって、前記ポリマーフィルムから本発明の複屈折フィルムを得ることができ、この複屈折フィルムは、複屈折、位相差、配向軸等の特性、特に幅方向におけるこれらの特性が均一性に優れたものとなる。なお、複屈折フィルムの複

屈折や位相差の値は、例えば、使用するポリマーフィルムの材料や延伸倍率等によって異なるが、前記式(1)に表される条件に基づいて製造すれば、複屈折や位相差の大きさに関わらず、その均一性に優れたものとなる。

[0082] 前記複屈折フィルムは、面内の位相差値「 $(n_x - n_y) \cdot d$ 」の精度、すなわち位相差のバラツキが、例えば、 $-9 \sim +9\%$ の範囲が好ましく、より好ましくは $-8 \sim +8\%$ であり、さらに好ましくは $-7 \sim +7\%$ である。また、厚み方向の位相差値「 $(n_x - n_z) \cdot d$ 」の精度は、例えば、 $-7 \sim +7\%$ の範囲が好ましく、より好ましくは $-6 \sim +6\%$ であり、さらに好ましくは $-5 \sim +5\%$ である。なお、各位相差の精度は、以下のようにして測定できる。まず、複屈折フィルムの長手方向の中間点であり、且つ、その幅方向において、等間隔で八等分した際、末端を除く7点において、面内の位相差および厚み方向の位相差を測定する。そしてこれらの平均値を100%とした際の、各測定値と平均値との差を面内の位相差および厚み方向の位相差の精度(%)として算出する。

[0083] 本発明の複屈折フィルムは、X軸方向(遅相軸方向)における配向軸角度のバラツキが、 5° 以下であることが好ましく、より好ましくは 4° 以下である。前述の方法によれば、軸角度のバラツキをこのような範囲に制御できるため、屈折率の均一化が向上できる。前記配向軸角度とは、遅相軸のバラツキを意味し、例えば、自動複屈折計(商品名KOBRA-21ADH;王子計測機器社製)を用いて自動計算することができ、前記バラツキは、例えば、前述の位相差と同様にして複数点(7点)において配向軸角度を測定した際に、最大値と最小値との差で表すことができる。なお、本発明においては、変化倍率の大きい幅方向が遅相軸方向となる。

[0084] 得られる複屈折フィルムの厚みは、使用するポリマーフィルムの厚みや延伸倍率等に応じて異なるが、一般に、 $5 \sim 500 \mu\text{m}$ の範囲であり、好ましくは $10 \sim 350 \mu\text{m}$ の範囲であり、より好ましくは $20 \sim 200 \mu\text{m}$ の範囲である。

[0085] また、このような製造方法には限定されず、例えば、基材上に前述の非液晶性ポリマーからなるポリマーフィルムを形成し、この積層体に延伸・収縮処理を同時に施してもよい。この場合、後述するように基材と前記ポリマーフィルムとを共に延伸・収縮してもよいし、前記積層体のうち、前記基材のみを延伸・収縮することによって、間接的に前記ポリマーフィルムを処理してもよい。また、基材からポリマーフィルムを剥離した

後、前記ポリマーフィルムのみ処理を施すこともできる。

- [0086] このように基材上にポリマーフィルムを直接形成した場合の一例を以下に示す。まず、ポリマーフィルムの形成材料を溶剤に分散または溶解して塗工液を調製する。前記塗工液における形成材料の濃度は、特に制限されないが、例えば、塗工が容易な粘度となることから、前記形成材料0.5〜50重量%であることが好ましく、より好ましくは1〜40重量%、特に好ましくは2〜30重量%である。具体的に、前記形成材料が非液晶性ポリマーの場合、前記ポリマーの添加量は、溶剤100重量部に対して、例えば、前記形成材料5〜50重量部であることが好ましく、より好ましくは10〜40重量部である。
- [0087] 前記溶剤は、特に制限されず、形成材料に応じて適宜選択できるが、例えば、前記形成材料を溶解でき、基材を侵食し難いものが好ましい。具体的には、例えば、クロロホルム、ジクロロメタン、四塩化炭素、ジクロロエタン、テトラクロロエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、クロロベンゼン、オルソジクロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素類、フェノール、パラクロロフェノールなどのフェノール類、ベンゼン、トルエン、キシレン、メトキシベンゼン、1,2-ジメトキシベンゼンなどの芳香族炭化水素類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドンのようなケトン系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤、t-ブチルアルコール、グリセリン、エチレングリコール、トリエチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、2-メチル-2,4-ペンタンジオール等のアルコール系溶剤、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド系溶剤、アセトニトリル、ブチロニトリル等のニトリル系溶剤、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフランのようなエーテル系溶剤、二硫化炭素、エチルセルソルブ、ブチルセルソルブ、硫酸等が使用できる。また、これらの溶剤は単独でもよいし、二種類以上を混合して使用することもできる。
- [0088] 前記塗工液には、例えば、必要に応じて、さらに界面活性剤、安定剤、可塑剤、金属類等の種々の添加剤を配合してもよい。
- [0089] また、前記塗工液は、例えば、前記形成材料の配向性等が著しく低下しない範囲

で、異なる他の樹脂を含有してもよい。前記他の樹脂としては、例えば、各種汎用樹脂、エンジニアリングプラスチック、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂等があげられる。

[0090] 前記汎用樹脂としては、例えば、ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、ポリスチレン(PS)、ポリメチルメタクリレート(PMMA)、ABS樹脂、およびAS樹脂等があげられる。前記エンジニアリングプラスチックとしては、例えば、ポリアセテート(POM)、ポリカーボネート(PC)、ポリアミド(PA:ナイロン)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、およびポリブチレンテレフタレート(PBT)等があげられる。前記熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリフェニレンスルフィド(PPS)、ポリエーテルスルホン(PES)、ポリケトン(PK)、ポリイミド(PI)、ポリシクロヘキサジメタノールテレフタレート(PCT)、ポリアリレート(PAR)、および液晶ポリマー(LCP)等があげられる。前記熱硬化性樹脂としては、例えば、エポキシ樹脂、フェノールノボラック樹脂等があげられる。このように、前記他の樹脂等を前記塗工液に配合する場合、その配合量は、例えば、前記形成材料に対して、例えば、0〜50重量%であり、好ましくは、0〜30重量%である。

[0091] つぎに、調製した前記塗工液を基材表面に塗工して、前記形成材料の塗工膜を形成する。前記塗工の塗工方法としては、例えば、スピンコート法、ロールコート法、プリント法、浸漬引き上げ法、カーテンコート法、ワイヤーバーコート法、ドクターブレード法、ナイフコート法、タイコート法、グラビアコート法、マイクログラビアコート法、オフセットグラビアコート法、リップコート法、スプレーコート法等があげられる。また、塗工に際しては、必要に応じて、ポリマー層の重畳方式も採用できる。

[0092] 前記基材の厚みは、特に制限されないが、通常、10 μm 以上であり、10〜200 μm の範囲が好ましく、より好ましくは20〜150 μm の範囲であり、特に好ましくは30〜100 μm の範囲である。10 μm 以上であれば、後述する延伸・収縮処理において、十分な強度を示すため、延伸・収縮処理におけるムラの発生等を十分に抑制できる。また、200 μm 以下であれば、適度な張力で延伸処理が可能であるため好ましい。

[0093] そして、前記基材上に形成された塗工膜を乾燥する。この乾燥によって、前記形成材料が前記基材上で固定化され、前記基材上にポリマーフィルムを直接形成できる。

[0094] 前記乾燥の方法としては、特に制限されず、例えば、自然乾燥や加熱乾燥があげ

られる。その条件も、例えば、前記形成材料の種類や、前記溶剤の種類等に応じて適宜決定できるが、温度は、例えば、40℃～250℃であり、好ましくは50℃～200℃である。なお、塗工膜の乾燥は、例えば、一定温度で行っても良いし、段階的に温度を上昇または下降させながら行っても良い。乾燥時間も特に制限されないが、例えば、10秒～60分、好ましくは30秒～30分である。

[0095] 前記乾燥処理後において、前記ポリマーフィルム中に残存する前記ポリマー液の溶剤は、その量に比例して光学特性を経時的に変化させるおそれがあるため、その残存量は、例えば、5%以下が好ましく、より好ましくは2%以下であり、さらに好ましくは0.2%以下である。

[0096] 前記基材上に形成されるポリマーフィルムの厚みは、特に制限されないが、例えば、通常、0.5～10 μm に設定することが好ましく、より好ましくは1～8 μm 、特に好ましくは1～7 μm である。

[0097] 続いて、前記基材上に形成されたポリマーフィルムについて、前述のような条件により、延伸・収縮処理を同時に施す。この場合、例えば、前記ポリマーフィルムのみを直接延伸・収縮させてよいし、前記基材と前記ポリマーフィルムとの積層体を共に延伸・収縮させてもよい。特に、以下の理由から、前記基材のみを処理することが好ましい。すなわち、前記基材のみを延伸・収縮した場合、前記基材の延伸・収縮にともなう、間接的に、前記基材上のポリマーフィルムが延伸・収縮される。通常、積層体を処理するよりも、単層体を処理する方が、均一な処理が行い易い。したがって、前述のように基材のみを処理すれば、前記基材を均一に延伸・収縮でき、これに伴って、前記基材上の前記ポリマーフィルムについても均一に延伸・収縮できるためである。なお、前記基材からポリマーフィルムを剥離した後に、前述のように前記ポリマーフィルムのみを処理することもできる。

[0098] 本発明の複屈折フィルムは、前述のように基材上に形成した場合、例えば、前記基材との積層体として使用してもよいし、前記基材から剥離した単層体として使用することもできる。また、前記基材(以下、「第1の基材」という)から剥離した後、例えば、その光学特性を妨害しない基材(以下、「第2の基材」という)に、接着層を介して再度積層(転写)して使用することもできる。

- [0099] 前記第2の基材としては、適度な平面性を有するものであれば特に限定されず、例えば、ガラスや、透明で光学的等方性を有するポリマーフィルム等が好ましい。前記ポリマーフィルムとしては、例えば、ポリメタクリレート、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンサルファイド、ポリアリレート、アモルファスポリオレフィン、TAC、エポキシ樹脂、前述のようなイソブテン/N-メチルマレイミド共重合体とアクリロニトリル/スチレン共重合体との樹脂組成物等から形成されたフィルムがあげられる。これらの中でも、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、ポリアリレート、TAC、ポリエーテルスルホン、イソブテン/N-メチルマレイミド共重合体とアクリロニトリル/スチレン共重合体との樹脂組成物等が好ましい。また、光学的に異方性を示す基材であっても、目的に応じて使用することができる。このような光学的異方性の基材としては、例えば、ポリカーボネートポリスチレン、ノルボルネン系樹脂等のポリマーフィルムを延伸した位相差フィルムや、偏光フィルム等があげられる。
- [0100] 前述のような転写における接着層としては、光学的用途に使用できればよく、例えば、アクリル系、エポキシ系、ウレタン系等の接着剤や粘着剤が使用できる。
- [0101] 次に、本発明の光学フィルムは、前述のような本発明の複屈折フィルムを含んでいればよく、例えば、前述のような基材を備える等、その構成は制限されない。
- [0102] 本発明の光学フィルムは、最外層に、さらに粘着剤層を有することが好ましい。これによって、例えば、本発明の光学フィルムを他の光学層や液晶セル等の他部材と接着することが容易になり、本発明の光学フィルムの剥離を防止することができるからである。また、前記粘着剤層は、本発明の光学フィルム的一方の面でもよいし、両面に配置されてもよい。
- [0103] 前記粘着層の材料としては、特に制限されないが、例えば、アクリル系、シリコーン系、ポリエステル系、ゴム系等の粘着剤が使用できる。また、これらの材料に、微粒子を含有させて光拡散性を示す層としてもよい。これらの中でも、例えば、吸湿性や耐熱性に優れる材料が好ましい。このような性質であれば、例えば、液晶表示装置に使用した場合に、吸湿による発泡や剥離、熱膨張差等による光学特性の低下や、液晶セルの反り等を防止でき、高品質で耐久性にも優れる表示装置となる。
- [0104] 本発明の光学フィルムは、前述のように本発明の複屈折フィルム単独でもよいし、ま

たは、必要に応じて他の光学部材と組み合わせた積層体であってもよい。前記他の光学部材としては、特に制限されず、例えば、他の複屈折フィルム、他の位相差フィルム、液晶フィルム、光散乱フィルム、レンズシート、回折フィルム、偏光板等があげられる。

- [0105] 本発明の光学フィルムが、前記偏光板を含む場合、前記偏光板は、偏光子のみでもよいし、前記偏光子の片面または両面に透明保護層が積層されてもよい。
- [0106] 本発明の光学フィルムは、液晶表示装置等の各種装置の形成に使用することが好ましく、例えば、液晶セルの片側または両側に配置して液晶パネルとし、液晶表示装置に用いることができる。なお、光学フィルムの配置方法は特に制限されず、従来の複屈折フィルムを含む光学フィルムと同様である。
- [0107] 液晶表示装置を形成する前記液晶セルの種類は、任意で選択でき、例えば、薄膜トランジスタやMIM等のアクティブマトリクス駆動型、IPS駆動型、プラズマアドレッシング駆動型、ツイストネマチック型やスーパーツイストネマチック型に代表される単純マトリクス駆動型等、種々のタイプの液晶セルが使用できる。具体的には、例えば、S TN (Super Twisted Nematic) セル、TN (Twisted Nematic) セル、IPS (In-Plan Switching) セル、VA (Vertical Nematic) セル、OCB (Optically Controlled Birefringence) セル、HAN (Hybrid Aligned Nematic) セル、ASM (Axially Symmetric Aligned Microcell) セル、強誘電・反強誘電セル、およびこれらに規則正しい配向分割を行ったもの、ランダムな配向分割を行ったもの等があげられる。
- [0108] このような本発明の光学フィルムを備える液晶表示装置としては、例えば、バックライムシステムを備えた透過型、反射板を備えた反射型、投射型等の形態であってもよい。
- [0109] なお、本発明の光学フィルムは、前述のような液晶表示装置には限定されず、例えば、有機エレクトロルミネッセンス(EL)ディスプレイ、PDP、FED等の自発光型表示装置にも使用できる。この場合、従来の光学フィルムに代えて本発明の光学フィルムを使用する以外、その構成は制限されない。
- [0110] 以下、実施例および比較例を用いて本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、以下の実施例に限定されるものではない。なお、各種特性については以下の方法

によって測定を行った。

[0111] (複屈折率・位相差・軸角度分布の測定)

自動複屈折計(商品名KOBRA-21ADH;王子計測機器社製)を用いて、波長590nmにおける値を測定した。

[0112] (膜厚測定)

瞬間マルチ測光システム(商品名MCPD-2000;大塚電子社製)を用いて、複屈折層の膜厚を測定した。

実施例 1

- [0113] 高機能薄膜装置(商品名FITZ:市金工業社製)を用いて、厚み68 μ m、幅330mmの未延伸ポリカーボネートフィルム(鐘淵化学工業社製)を、連続的に、幅方向に延伸し、同時に長手方向に収縮させ、複屈折フィルムを形成した。なお、処理温度は160℃、幅方向のSTDを1.2倍、前記長手方向のSMDを0.93倍とした。 $(1/STD)^{1/2}$ は0.913となるため、前記式(1)の条件を満たしている。この複屈折フィルムについて、幅方向の配向軸角度のバラツキ、面内位相差($\Delta nd=(n_x-n_y)\cdot d$)およびそのバラツキ、厚み方向位相差($R_{th}=(n_x-n_z)\cdot d$)およびそのバラツキを前述の方法で測定し、シワや割れの発生を目視で観察した。これらの結果を下記表2に示す。表2における配向軸角度のバラツキとは、7点測定したうちの最大測定値と最小測定値との差を示す。なお、 n_x 、 n_y および n_z は、それぞれ前記複屈折フィルムのX軸(遅相軸)、Y軸およびZ軸方向の屈折率を示し、前記X軸方向とは、前記複屈折フィルムの面内において最大の屈折率を示す軸方向であり、Y軸方向は、前記面内において前記X軸に対して垂直な軸方向であり、Z軸は、前記X軸およびY軸に垂直な厚み方向を示し、 d は、複屈折フィルムの厚みを示す。

[0114] (比較例1)

幅方向のSTDを1.2倍となるように一軸延伸を行い、長手方向を収縮させない以外は、前記実施例1と同様にして複屈折フィルムを製造し、その特性を調べた。これらの結果を下記表2に示す。なお、 $SMD=1$ であった。

[0115] (比較例2)

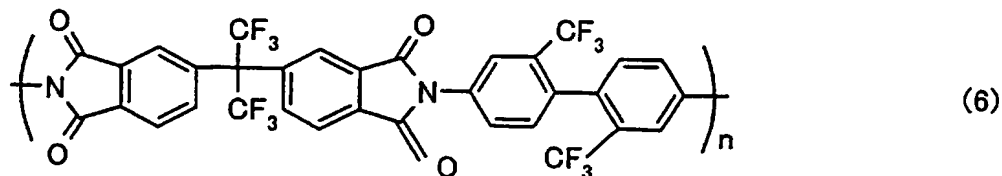
幅方向のSTDを1.2倍、長手方向のSMDを0.9倍として、 $(1/STD)^{1/2}$ を0.913

とした以外は、前記実施例1と同様にして複屈折フィルムを製造し、その特性を同様にして調べた。これらの結果を下記表2に示す。なお、 $(1/\text{STD})^{1/2} > \text{SMD}$ であった。

実施例 2

[0116] ポリマーフィルムの形成材料として、2,2'-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン酸二無水物(6FDA)および2,2'-ビス(トリフルオロメチル)-4,4'-ジアミノビフェニル(PFMB)を用いて、下記一般式(6)で表される繰り返し単位から構成されるポリアミド($M_w=120000$)を合成した。このポリアミドを20重量%となるようにMIBKに溶解してポリアミド溶液を調製し、ブレードコート法によって、TACフィルム(商品名TF80UL;富士写真フィルム社製)(幅400mm、厚み40 μm)に連続的に塗工した。この塗工膜を120℃で2分間乾燥することによって、厚み6.0 μm のポリアミドフィルムを形成した。このポリアミドフィルムは、光学的一軸性($n_x=n_y > n_z$)の複屈折を示し、面内位相差0.4nm、厚み方向位相差248nmであった。さらに、基材とポリアミドフィルムとの積層体を、連続的に、幅方向に延伸し、同時に長手方向に収縮させ、複屈折フィルムを形成した。処理温度は160℃、幅方向のSTDを1.1倍、長手方向のSMDを0.97倍とした。 $(1/\text{STD})^{1/2}$ は0.953となるため、前記式(1)の条件を満たしている。なお、前記基材は、幅方向の延伸および長手方向の収縮によっては実質的な位相差は生じていなかった。この複屈折フィルムについて、前記実施例1と同様に各特性を調べた。これらの結果を下記表2にあわせて示す。

[0117] [化18]



[0118] (比較例3)

幅方向のSTDを1.1倍となるように一軸延伸を行い、長手方向を収縮させない以外は、前記実施例2と同様にして複屈折フィルムを製造し、その特性を同様にして調

べた。これらの結果を下記表2に示す。なお、 $SMD=1$ であった。

[0119] (比較例4)

幅方向のSTDを1.1倍、長手方向のSMDを0.9倍として、 $(1/STD)^{1/2}$ を0.913とした以外は、前記実施例2と同様にして複屈折フィルムを製造し、その特性を同様にして調べた。これらの結果を下記表2に示す。なお、 $(1/STD)^{1/2} > SMD$ であった。

[0120] [表2]

	配向軸角バラツキ (°)	Δnd (nm)	Δnd バラツキ (%)	Rth (nm)	Rth バラツキ (%)	外観
実施例1	3.6	218.6	± 10.5	284.8	± 12.1	異常なし
比較例1	20.6	173.7	± 18.2	394.1	± 22.5	異常なし
比較例2	8.1	235.1	± 15.3	301.4	± 17.2	シワ発生
実施例2	2.3	49.7	± 3.2	250.7	± 3.0	異常なし
比較例3	11.3	50.9	± 10.4	309.2	± 25.5	異常なし
比較例4	4.3	63.0	± 10.1	261.4	± 8.5	シワ発生

[0121] 前記表2に示すように、実施例1は前記式(1)の条件を満たす延伸および収縮を行ったため、幅方向のみの延伸を行った比較例1に比べて、配向軸角、 Δnd およびRthのそれぞれのバラツキを極めて抑制できた。また、延伸および収縮を同時に行っているがその条件が前記式(1)を満たしていない比較例2は、幅方向にシワが発生したのに対し、実施例1は、配向軸角、 Δnd およびRthのそれぞれのバラツキを抑制できただけでなく、さらに外観においても優れていた。一方、基材とポリイミドフィルムとの積層体を用いた実施例2においても、前記式(1)の条件を満たす延伸および収縮を行ったため、幅方向のみの延伸を行った比較例3に比べて、配向軸角、 Δnd およびRthのそれぞれのバラツキを極めて抑制できた。また、延伸および収縮を同時に行っているがその条件が前記式(1)を満たしていない比較例4は幅方向にシワが発生したのに対し、実施例2は、配向軸角、 Δnd およびRthのそれぞれのバラツキを抑制できただけでなく、さらに外観においても優れていた。このような結果から、本発明の製造方法により製造された複屈折フィルムであれば、優れた外観に加えて、さらに配向軸角、面内位相差、厚み方向位相差等のバラツキが抑制された光学特性の均一性に優

れるため、液晶表示装置をはじめとする各種画像表示装置の表示特性の向上に寄与できるといえる。また、このように幅方向に延伸を行っても、外観および光学特性に優れるため、例えば、前述のように複屈折フィルムの透過軸と偏光フィルムの遅相軸とを平行の状態で連続的に貼り合せする際に特に有用である。

産業上の利用可能性

- [0122] 以上のように、幅方向の延伸および長手方向の収縮を前記式(1)の条件で行うことによって、外観に優れ、複屈折率や面内方向および厚み方向における位相差が均一である、光学特性に優れた複屈折フィルムを得ることができる。このように光学特性に優れた複屈折フィルムは、例えば、各種光学フィルムに有用であり、液晶表示装置等の各種画像表示装置に適用すれば、優れた表示特性を実現できる。

請求の範囲

- [1] ポリマーフィルムを延伸する工程を含む複屈折フィルムの製造方法であって、
前記延伸工程において、ポリマーフィルムを幅方向に延伸すると同時に、その長手方向に収縮させ、
延伸前のポリマーフィルムの幅方向の長さおよび長手方向の長さをそれぞれ1とした場合における、前記延伸による幅方向の長さの変化倍率(STD)と、前記収縮による長手方向の長さの変化倍率(SMD)との関係が、下記式(1)を満たすことを特徴とする複屈折フィルムの製造方法。
- $$(1/\text{STD})^{1/2} \leq \text{SMD} < 1 \quad \cdots (1)$$
- [2] STDとSMDとの関係が、下記式を満たす請求項1記載の製造方法。
- $$(1/\text{STD})^{1/2} = \text{SMD}$$
- [3] SMDが、0.99未満である請求項1または2記載の製造方法。
- [4] $(1/\text{STD})^{1/2}$ が、0.99未満である請求項1〜3のいずれか一項に記載の製造方法。
- [5] STDが1.2の場合に、SMDが0.9〜0.92の範囲である請求項1記載の製造方法。
- [6] STDが1.3の場合に、SMDが0.86〜0.90の範囲である請求項1記載の製造方法。
- [7] 基材上にポリマーフィルムを直接形成した後、前記ポリマーフィルムに延伸処理および収縮処理を同時に施す請求項1〜6のいずれか一項に記載の製造方法。
- [8] 前記基材に延伸処理および収縮処理を同時に施すことによって、前記基材上のポリマーフィルムを延伸および収縮させる請求項1〜6のいずれか一項に記載の製造方法。
- [9] 請求項1〜8のいずれか一項に記載の製造方法により得られた複屈折フィルム。
- [10] 請求項9記載の複屈折フィルムを含む光学フィルム。
- [11] さらに、偏光子を含む請求項10記載の光学フィルム。
- [12] さらに透明保護フィルムを含み、前記偏光子の少なくとも一方の表面に前記透明保護フィルムが配置されている請求項11記載の光学フィルム。

- [13] 液晶セルの少なくとも一方の表面に請求項10～12のいずれか一項に記載の光学フィルムが配置された液晶パネル。
- [14] 請求項13記載の液晶パネルを含む液晶表示装置。
- [15] 請求項10～12のいずれか一項に記載の光学フィルムを含む画像表示装置。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2004/014479

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ G02B5/30, G02F/13363

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ G02B5/30, G02F1/13363

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-296422 A (Konica Corp.), 09 October, 2002 (09.10.02), Full text; all drawings (Family: none)	1-15
Y	JP 3-23405 A (Kuraray Co., Ltd.), 31 January, 1991 (31.01.91), Full text; all drawings (Family: none)	1-15
Y	JP 2-191904 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 27 July, 1990 (27.07.90), Full text (Family: none)	1-15

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
20 December, 2004 (20.12.04)

Date of mailing of the international search report
11 January, 2005 (11.01.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/014479

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-315554 A (Nitto Denko Corp.), 06 November, 2003 (06.11.03), Full text; all drawings & WO 03/71319 A1	7-15

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G02B5/30, G02F1/13363

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G02B5/30, G02F1/13363

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 2002-296422 A (コニカ株式会社) 2002. 10. 09, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-15
Y	J P 3-23405 A (株式会社クラレ) 1991. 01. 31, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-15
Y	J P 2-191904 A (富士写真フイルム株式会社) 1990. 07. 27, 全文 (ファミリーなし)	1-15

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20. 12. 2004

国際調査報告の発送日

11. 1. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山村 浩

2V

9219

電話番号 03-3581-1101 内線 3271

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 2003-315554 A (日東電工株式会社) 2003. 11. 06, 全文, 全図 & WO 03/71319 A1	7-15